

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑩ 特開昭 52-35205

⑪ 公開日 昭 52(1977) 3.17

⑫ 特願昭 50-94621

⑬ 出願日 昭 50(1975) 8.2

審査請求 有 (全7頁)

庁内整理番号

7059 41
7203 41

⑭ 日本分類

2003C21/
14 E23

⑮ Int.CI²

C04B 85/54
C01B 31/04

特許登録官署
発明の名称
可撓性黒鉛製品の製造方法 5304
発明者
東京都日立市駒川町三丁目3番1号
日立化成工業株式会社 駒川工場内
氏名 山田和夫(他2名)
特許出願人
平 160
住所 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
氏名(446) 日立化成工業株式会社
代表者 高橋正
代理人 平 160
住所 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
日立化成工業株式会社内
氏名(704) 岩井邦彦
氏名(704) 若林邦彦
添附書類の目録
(1) 明細書 1枚
(2) 要件記載書 1枚
(3) 依頼書 1枚
(4) 特許請求書 1枚
(5) 製造実験結果 1枚
50 094621

明細書

1. 発明の名称
可撓性黒鉛製品の製造方法

2. 特許請求の範囲

黒鉛を混練にて酸化処理し、水洗したあとリン酸またはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行い、そのあと原材料とのカサ密度比で20~70倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛を加圧成形することを特徴とする可撓性黒鉛製品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高電導、化学的不活性なシートパッキング(ジョイントシート、ガスケットシート)、パイプシーランド、シーリング(グランドパッキング、メカニカルシール)、オイルシールなどの可撓性黒鉛製品の製造方法に関するものである。

特許登録官署

これが加工し、製造される。

従来、可撓性黒鉛シートの主な製造方法とし

て下記の2方法が知られている。

(1)法：1500~3000°Cに加熱した黒鉛基材にガス状の炭化水素を熱分解し沈積させてつくる高度に配向した熱分解黒鉛か鉄を溶媒とする炭素の再結晶法で得られるキャッシュ黒鉛か、天然黒鉛を原料とし適当な酸化溶媒体、例えば硫酸、硝酸混合物あるいは硝酸塩溶液かカリウム混合物に適当な時間、温度で処理すると酸化した黒鉛粒子が得られる。これを水洗し100°C以上の温度で加熱凍却をしへ方向(炭素層に垂直な方向)に80倍以上、重ましくは200倍以上に膨張した黒鉛粒子を何んら接着剤を使用せずにロール成形し可撓性黒鉛シートを製造する方法。

(2)法：天然黒鉛または人造黒鉛粉末を強い酸化剤で酸化し、酸化黒鉛とこれをそのまま、またはアルカリなどの塩として水中にコロイド分散させ、紙、セロファン、ナイロン、金属などを用いて成形する方法である。

これらはともに複雑な操作を要する。

本発明は厚い可撓性黒鉛製品を得る方法として有効な(1)法を改善し、さらに有用な可撓性黒

鉛製品を製造するものである。

(1)法は黒鉛粒子を原粒子の“C”方向を少なくとも80倍以上にしないと接着剤なしで充分に黒鉛粒子が結合しなく、可撓性黒鉛シートができない。ところで“C”方向寸法を80倍以上膨張させるには、減圧炉により800℃、10Pa以下で膨張処理したり、大気圧下の空気中で1000℃以上(非酸化雰囲気中では1000℃以上)の高温で膨張処理を行なう必要があり、処理に複雑な装置が必要となり高価で行なうため焼成剤の材質の制約、作業効率の悪化、安全性、製品の酸化消耗による性能劣化などの問題があった。さらに(1)法によるものは耐熱性を特徴とするにもかかわらず製品にしたが500℃以上の酸化雰囲気中では酸化消耗による質量が大きく、用途に制限を生じていた。また黒鉛粒子のカサ密度が80倍以上になるのでかさばることにより、成形作業性が悪かった。

本発明の目的は上記の欠点のない耐熱性、化学的不活性の可撓性黒鉛製品の製造方法を提供

することにある。

本発明は黒鉛を硫酸にて酸化処理し、水洗したあと、リン酸またはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行い、そのあと黒鉛とのカサ密度比で2.0～7.0倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛粒子を加圧成形することを特徴とする可撓性製品の製造方法にかかるものである。

本発明で用いる黒鉛は一般に知られているものができるが入手の容易な点で天然黒鉛が良く、種類はフレイクグラファイト(Flake Graphite)かベイングラファイト(Vein Graphite)で、粒度は80メッシュ以上、固ましくは50メッシュ以上のもので、形状は肉塊の針状のものが水洗、膨張処理そのものの成形作業が効率よく行えて好ましい。

好ましい実施の態様は次のとおりである。

黒鉛を硫酸および硝酸の混液に浸漬し、酸化処理を行ったあとpH値で4～7になるまで水洗する。こうして得られた浸潤黒鉛を酸化抑制処理として0.05～1.0モル濃度のリン酸または

リン酸塩水溶液に0.5～1.0時間処理して酸化抑制処理を行う。つぎにこの酸化抑制処理後潤黒鉛の含水率が10～50%になるように調整したあと、大気圧下空気中で600～800℃で膨張処理を行い、カサ密度で2.0～7.0倍に膨張した黒鉛粒子を製造しその後圧縮成形、ロール成形などの適当な方法にて0.8～1.0の比重になるようにして加圧成形し所定の形状の可撓性黒鉛製品とするかまたは加圧成形していったん可撓性黒鉛シートを製造後のものを所定の形状に打ち抜き等の機械加工をほどこし、可撓性黒鉛製品を製造する。可撓性黒鉛製品またはこの可撓性黒鉛シートを作る場合、カサ密度で20～70倍に膨張しただけであるが、接着剤等の結合剤を使用せずとも、黒鉛粒子間に充分な機械的結合力があり、成形できる。

酸化抑制剤ととしてはリノ酸一ナトリウム

またはリノ酸二ナトリウム

またはリノ酸塩としてはリノ酸水素2ナトリウム(Na_2HPO_4)、リノ酸2水素カリウム(KH_2PO_4)

リノ酸水素アンモニウム(NaH_2PO_4)などの水溶液が使用できる。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

固定炭素分9.7%、灰分1%、揮発分2%で35メッシュにピータを有するセイロン産の針状天然黒鉛100gを硫酸(9.5%)300gと硝酸(6.0～6.2%)100gの混液中に常温で1.5時間浸漬した後、pH値で6になるよう水洗した。処理黒鉛は吸引沪過され吸水率が2.5～3.5%になるように調整後、0.5モル濃度のオルトリノ酸(H_3PO_4)水溶液300cc中に1時間浸漬した。酸化抑制処理黒鉛は再び吸引沪過され吸水率が3.8%になるように調整された。次に800℃の酸化雰囲気炉中で約3分間加熱処理を行うところの比重が1.05で膨張率は7.5倍。

この黒鉛シートを打ち抜き加工し、パンギングを製造した。このものの性能を第1表に示す。また

第1表においては、従来の方法で得た黒鉛シートにより製造したパッキングの性能も示した。

第1表

材 料 比 重	本発明によるもの		従来のもの		圧縮強度 (kg/cm ²)	
	加熱重量 減量率(%)	圧縮 強度	加熱重量 減量率(%)	圧縮 強度		
	600°C/ 1 hr	800°C/ 1 hr	(kg/cm ²)	600°C/ 1 hr	800°C/ 1 hr	(kg/cm ²)
1.2	—	6.0	800	—	25.5	730
1.7	0.5	5.0	680	1.0	19.5	590

実施例2

測定酸素分 9.8.5 %, 灰分 0.7 %, 摹発分 0.8 %で 50 メッシュにピークを有するソ連産の天然黒鉛 150 g を機械炉 (95%) 400 g と機械炉 (6.0 ~ 6.2 %) 200 g の混酸液中に常温で 2 時間浸漬したあと, pH 5 になるように水洗した。これを吸引戻過し吸水分が 28 % の湿潤黒鉛を得た。次に湿潤黒鉛は 0.1 モル濃度のオルトリン酸 (H_3PO_4) 水溶液に 5 時間浸漬されたあと, 吸水分が 30 % の酸化抑制処理湿潤黒鉛が得られた。これを 800°C で加熱処理を行うと 60 倍に

膨張した黒鉛が得られた。これを 50 MPa で圧縮成形して黒鉛シートを作り、この黒鉛シートを打ち抜いてパッキングを製造した。このものの性能を第2表に示す。

第2表

材 料 比 重	加熱重量 減量率(%)		圧縮強度 (kg/cm ²)
	600°C/ 1 hr	800°C/ 1 hr	
1.2	—	4.5	760
1.7	0.4	3.6	640

実施例3

実施例2で得られた湿潤黒鉛を 0.1 モル濃度のビロリン酸 ($H_3P_2O_7$) 水溶液に 5 時間浸漬したあと, 800°C で加熱処理を行うと, 55 倍に膨張した黒鉛粒子が得られた。この黒鉛粒子より成形したシートを打ち抜いて製造したパッキングの加熱重量減量率は従来の 1/5 の値であった。

本発明は可撓性黒鉛製品の製造方法に関し、黒鉛を混酸にて酸化処理し、水洗したあとリン酸またはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行

い。そのあと黒鉛とのカサ密度比で 20 ~ 70 倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛粒子を加圧成形して可撓性黒鉛製品を作るため、黒鉛粒子の膨張率を大きくする必要がないため、膨張処理に複数を装置が必要ないので生産性がよく、また高圧下 (1000°C 以上) で行なう必要がないため安全であり、酸化消耗による性能劣化もない。さらにカサ密度が小さいため成形作業性に優れる。さらに酸化抑制処理をしているため 500°C 以上の酸化雰囲気中でも酸化消耗による減量が極めて少く汎用性があり、また物性面でも圧縮性能を向上するものができる。

代理人弁理士若林邦彦

前記以外の発明者

住所 茨城県日立市鶴川町三丁目3番1号
日立化成工業株式会社 鶴川工場内
氏名 康井義勝

住所 同上
氏名 仲野康雄

手続補正書(自発)

昭和51年4月14日

特開昭52-35205 (4)

2. 第3ページ第8~9行目の「(非酸化雰囲気中では1000℃以上)」を削除する。
3. 第5ページ第7行目の「0.8~1.0」を「0.8~1.7」に訂正する。

以上

特許出願官

事作の表示

昭和50年特許願第94621号

発明の名稱

可撓性黒鉛製品の製造方法

補正をする者

出願人 (445) 特許出願人
1. (446) 日文化成工業株式会社 コード面

代理 人

甲 100 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
日立化成工業株式会社
電話東京342-3331(大内)

補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の部

補正の内容

明細書を次のとおり補正します。

1. 第1ページ第12~15行目の「シートペッ

キン……オイルシール」を「ガスケット、パッキン、バルブシート、パイプシーラント」と訂正する。

51.4.16
出願第二回
(改定)

手続補正書(自発)

昭和51年10月27日

別紙

明細書

1. 発明の名稱

可撓性黒鉛製品の製造方法

2. 特許請求の範囲

黒鉛を浸漬にて酸化処理し、水洗したもとリソ酸またはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行い、そのあと原材料とのカサ密度比で20~70倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛を加圧成形することを特徴とする可撓性黒鉛質材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高溫用、化学的不活性なガスケット、パッキン、バルブシート、パイプシーラントなどの可撓性黒鉛質材料の製造方法に関する。・

高溫用、化学的不活性な可撓性黒鉛製品はいったん可撓性黒鉛シートを作りこれを所定の形

なた

1. ガスケット等の可撓性黒鉛

・下記の2方法が知られている。

特許出願官

事作の表示

昭和50年特許願第94621号

発明の名稱

可撓性黒鉛製品の製造方法

補正をする者

出願人 (445) 特許出願人
1. (446) 日文化成工業株式会社 コード面

代理 人

甲 100 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
日立化成工業株式会社
電話東京342-3331(大内)

明細書の特許請求の範囲より、発明の詳細な説明の部

補正のとおり

以上

本発明は厚い可撓性黒鉛製品を得る方法として有効な(1)法の耐酸化消耗性を改善し、さらに有用な可撓性黒鉛質材料を製造するものである。

(1)法は黒鉛粒子を原粒子の“C”方向を少なくとも80倍以上にしないと接着剤なしで充分に黒鉛粒子が結合しなく、可撓性黒鉛シートができない。ところで“C”方向寸法を80倍以上膨張させるには、減圧炉により800℃、 10^{-4} Pa以下で膨張処理したり、大気圧下の空気中で1,000℃以上の高溫で膨張処理を行なう必要があり、処理に複雑な装置が必要となり高溫で行なうため焼成炉の材質の制約、作業能率の悪化、安全性、製品の酸化消耗による性能劣化などの問題があった。さらに(1)法によるものは耐熱性を特徴とするにもかかわらず製品にした際500℃以上の酸化雰囲気中では酸化消耗による減量が大きく、用途に制限を生じていた。また膨張黒鉛のカサ密度比が80倍以上になり、かさばることにより、成形作業性が悪かった。

(1)法：1500～3000℃に加熱した黒鉛基材にガス状の炭化水素を熱分解し沈積させてつくる高溫に配向した熱分解黒鉛か鉛を導体とする炭素の再結晶法で得られるヤッシャー黒鉛か、天然黒鉛を原料とし適当な酸化溶媒体、例えば硫酸、硝酸混合物あるいは硫酸塩カリウム混合物に適当な時間、温度で処理すると浸潤した黒鉛粒子が得られる。これを水洗し100℃以上の温度で加熱処理をしあ軸方向(炭素層に垂直な方向)に80倍以上、重ましくは200倍以上に膨張した黒鉛粒子を何んら接着剤を使用せずにロール成形し可撓性黒鉛シートを製造する方法。

(2)法：天然黒鉛または人造黒鉛粉末を強い酸化剤で酸化し、酸化黒鉛としこれをそのまま、またはアルカリなどの塩として水中にコロイド分散させ、紙、セロファン、ナイロン、金属などの面上に並布し酸化黒鉛フィルムをつくり、これを還元炭化することによりカーボンフィルムをつくる方法である。

本発明の目的は上記の欠点のない耐熱性、化学的不活性の可撓性黒鉛質材料の製造方法を提供することにある。

本発明は黒鉛を浸漬にて酸化処理し、水洗したあと、リン酸またはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行い、その後黒鉛とのカサ密度比で20～70倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛粒子を加圧成形することを特徴とする可撓性黒鉛質材料の製造方法にかかるものであり圧縮復元性、耐酸化消耗性、強度、取扱い性、相手材とのなじみ性、ガス不透過性に優れた黒鉛質材料が得られる。

本発明で用いる黒鉛粒子は一般に知られている天然黒鉛、ヤッシャー黒鉛、熱分解黒鉛のような人造黒鉛などが使用できるが入手の容易な点で天然鱗片状黒鉛例えばフレイタクラファイト

処理そのあとの成形作業が効率よく行えて好ましい。

好ましい実施の態様は次のとおりである。
黒鉛を硫酸および硝酸の混液に浸漬し、酸化処理を行なったあとpH値で4～7になるまで水洗する。こうして得られた浸潤黒鉛を酸化抑制処理として0.05～1.0モル濃度のリン酸またはリン酸塩水溶液に0.5～1.0時間処理して酸化抑制処理を行う。つぎにこの酸化抑制処理浸潤黒鉛の含水率が10～50%になるように調整したあと、大気圧下空気中で600～800℃で膨張処理を行い、カサ密度で20～70倍に膨張した黒鉛粒子を製造しその後圧縮成形、ロール成形などの適当な方法にて0.8～1.7の比重になるようにして加圧成形し所定の形状の可撓性黒鉛製品とするかまたは加圧成形していくつかの条件黒鉛シートを製造後のものを所定のカサ密度で成形する。

可撓性黒鉛製品を製造する可撓性黒鉛製品はこの可撓性黒鉛シートを作る場合、カサ密度

は50～70%以上で、これは50～70%以上ものもので形状は肉厚の針状のものが水洗、膨張

て20~70倍に膨張しただけであるが、接着剤等の結合剤を使用せざると、黒鉛粒子間に充分な機械的結合力があり、成形できる。

酸化抑制処理としてはリン酸、たとえばオルトリリン酸 (H_3PO_4)、メタリン酸 (HPO_4)、ビロリン酸 ($H_2P_2O_7$)、無水リン酸 (P_2O_5)またはリン酸塩としてはリン酸水素2ナトリウム (Na_2HPO_4)、リン酸2水素カリウム (KH_2PO_4)、リン酸水素アンモニウム ($NH_4H_2PO_4$)などの水溶液が使用できる。

本発明におけるカサ密度比は次のようにして求められる。

メスクリンダー中に膨張して得られる黒鉛を入れ、メスクリンダーに軽く振動を加えて1000回を計りとりその重量 (w) を求める(膨張黒鉛のカサ密度: $\frac{w}{1,000} g/cm^3$)。原料黒鉛粒子の空隙率は50~70%であるが膨張して得られる黒鉛の空隙率を30%としてそのカサ密度を1.57とした。したがって本発明においてはカサ密度比は $\frac{1.57 \times 1,000}{w}$ として求められる。

その他は同一の方法で得た黒鉛シートにより製造したパッキングの性能も比較例として示した。

第1表

材 料 比 重	本発明によるもの			比較例				
	加熱重量 率 (%)	圧縮破 壊強さ (kg/cm ²)	圧縮復元 性能 (%)	加熱重量 率 (%)	圧縮破 壊強さ (kg/cm ²)	圧縮破 壊強さ (kg/cm ²)		
	800°C/ 1hr	800°C/ 1hr	(kg/cm ²)	圧縮率 (%)	復元率 (%)	800°C/ 1hr	800°C/ 1hr	(kg/cm ²)
1.2	-	60	600	35	18	-	25.5	730
1.7	0.5	80	600	16	54	1.0	19.5	590

第1表において、加熱重量減量率は、25×2.5×1.6=の試験片を所定温度で所定時間処理し処理前の重量変化を処理前の試料の重量に対する割合%で示す。圧縮破壊強さは、1.0×1.0×1.0=の試験片の圧縮破壊加重をインストロン型試験機を用いて測定した。

また圧縮復元性能は2.5×2.5×1.5=の試料で

測定した。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

固定炭素分97%，灰分1%，揮発分2%で3.5メッシュにピークを有するセイロン産の針状天然黒鉛100gを濃硫酸(95%)300gと硝酸(60~62%)100gの混酸液中に常温で1.5時間浸漬した後、pH値で6になるよう水洗した。処理黒鉛は吸引沪過され吸水分が25~35%になるように調整後、0.5モル濃度のオルトリリン酸(H_3PO_4)水溶液300cc中に1時間浸漬した。オルトリリン酸で処理した黒鉛粒子を再び吸引沪過し吸水分が38%になるように調整した。次に800°Cの酸化雰囲気炉中で約3分間加熱処理を行うとカサ密度の比率で原料黒鉛の3.5倍に膨張した黒鉛粒子が得られた。この黒鉛粒子を50kg/cm²または200kg/cm²の面圧で0.2~2.0mmの厚みのシートに圧縮成形した。この黒鉛シートを打ち抜き加工し、パッキングを製造した。このものの性能を第1表に示す。また第1表においては、0.5モル濃度のオルトリリン酸で処理せず、

$$\text{圧縮率} (\%) = \frac{T_0 - T_1}{T_0} \times 100$$

$$\text{復元率} (\%) = \frac{T_2 - T_1}{T_0 - T_1} \times 100$$

ただし T_0 : 予荷重を加えたときの厚み
 T_1 : 主荷重を加えたときの厚み
 T_2 : 主荷重を除き予荷重にもどしたときの厚み

以下の表において同様である。

実施例2

固定炭素分98.5%，灰分0.7%，揮発分0.8%で5.0メッシュにピークを有するソ連産の天然黒鉛150gを濃硫酸(95%)400gと硝酸(60~62%)200gの混酸液中に常温で2時間浸漬したあと、pH5になるよう水洗した。これを吸引沪過し吸水分が25%の優良黒鉛を得た。

この酸化抑制処理優良黒鉛を得られたら、これを800°Cで加熱処理を行うとカサ密度比で60倍に膨張

した黒鉛が得られた。これを50kg/m²または200kg/m²で圧縮成形して黒鉛シートを作り、この黒鉛シートを打ち抜いてパッキングを製造した。このものの性能を第2表に示す。

第2表

材 料 比 重	加熱重量減量率(%)		圧縮強度 (kg/cm ²)	圧縮復元性能	
	600°C/1hr	800°C/1hr		圧縮率(%)	復元率(%)
1.2	—	4.5	780	32	20
1.7	0.4	3.5	640	14	58

実施例3

実施例2で得られた浸潤黒鉛を0.1モル濃度のビロリン酸(H₄P₂O₇)水溶液に5時間浸漬したあと、800°Cで加熱処理を行い、カサ密度比で5.5倍に膨張した黒鉛粒子を得た。この黒鉛粒子より200kg/m²で密度1.5kg/m²に成形したシートを打ち抜いて製造したパッキングの加熱重量減量率はビロリン酸水溶液で処理しないものに比し1/5程度の値であった。

本発明は可撓性黒鉛製品の製造方法に関し、黒鉛を濃酸にて酸化処理し、水洗したあとリン酸を

たはリン酸塩水溶液に浸漬し、酸化抑制処理を行い、そのあと黒鉛とのカサ密度比で2.0~7.0倍の低倍率に加熱膨張させた黒鉛粒子を加圧成形して可撓性黒鉛質材料を作るため、黒鉛粒子の膨張率を大きくする必要がないため、膨張処理に複雑な装置が必要ないので生産性がよく、また高温下(1,000°C以上)で行なう必要がないため安全であり、酸化消耗による性能劣化もない。さらにカサ密度が小さいため成形作業性に優れる。さらに酸化抑制処理をしているため500°C以上の酸化雰囲気中でも酸化消耗による減量が極めて少く汎用性があり、また物性面でも圧縮性能を向上することができる。

代理人弁理士若林邦彦